

<報文>溶融銅中の鉄の活量測定(1,100 ° , 1,200)

著者	横山 栄一, 亀田 満雄
雑誌名	東北大学選鉱製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻	21
号	1
ページ	85-95
発行年	1965-10-05
URL	http://hdl.handle.net/10097/32482

溶融銅中の鉄の活量測定 (1,100°, 1,200°C)

横山 栄一* 亀田 満雄**

Activities of Iron in Molten Copper-Iron Alloys (1,100° and 1,200°C). By Eiichi YOKOYAMA and Mitsuo KAMEDA.

Activities of iron in molten Cu-Fe alloys have been determined at the temperatures of 1,100° and 1,200°C. Each alloy sample was suspended in a thermobalance under the CO₂-CO atmosphere, and the oxygen potential of the system was increased in small increments by adjusting the composition of inlet gas. The CO₂-CO ratio at the beginning of oxidation of iron in alloys was observed by an increase in the weight of samples. The iron activities of metal phase were calculated from the known oxygen potential of the atmosphere and the known thermodynamic properties of iron oxides. The activity curves obtained show a strong positive deviation from Raoult's law. This metallic solution has a nature of regular or semi-regular solution. Iron content of copper after fire refining was also estimated from the iron activity coefficient obtained in this study and the other available thermodynamic data.

(Received June 10, 1965)

1. 緒 言

溶融銅中の鉄の活量を知ることは、粗銅または黒銅の乾式精錬における鉄除去の基礎知識を得る上にも、また Cu-Fe 二元系は銅マット Cu-Fe-S-O 系の基礎系の一つであるから銅マットの基礎知識を得る上にも重要である。しかるに銅製錬温度附近での銅の多い側については第1図からわかるように非常に融体範囲が狭く、実験的困難さも手伝つて熱力学的諸性質に関する報告はほとんど皆無といつてさしつかえない。

一方、1,500°~1,600°C では鉄冶金学的立場から Cu-Fe 系の活量、その他の熱力学的諸性質を求めた報告はかなりある。J. Chipman¹⁾ は正規溶液と仮定して 1,600°C での活量を計算しており、J. P. Morris & G. R. Zellars²⁾ は 1,550°C で銅の蒸気圧測定より、また F. C. Lansberg³⁾, Y. H. Chou⁴⁾, P. J. Koros & J. Chipman⁵⁾ はそれぞれ鉄と鉛、鉄と銀間の銅の分配平衡から、O. Kubaschewski & J. A. Catteral⁶⁾ や W. Oelsen, E. Schürman & C. Florin⁷⁾ はそれぞれ熱量測定から求めている。

しかしながらこれらはいずれも高温での測定であつて非鉄冶金の立場からは余り有用ではない。よつて著者らは 1,100° および 1,200°C における活量測定を行つた。

* 川崎製鉄株式会社 (元東北大学大学院工学研究科)

** 東北大学工学部金属工学科

1) Chipman, J.: Discussions Faraday Soc. 4 (1948), 23.

2) Morris, J. P. and G. R. Zellars: J. Metals, 8 (1956), 1086.

3) Lansberg, F. C.: J. Metals, 8 (1956), 1024.

4) Chou, Y. H.: Sc. D. Thesis (1947) Carnegie Inst. Technology.

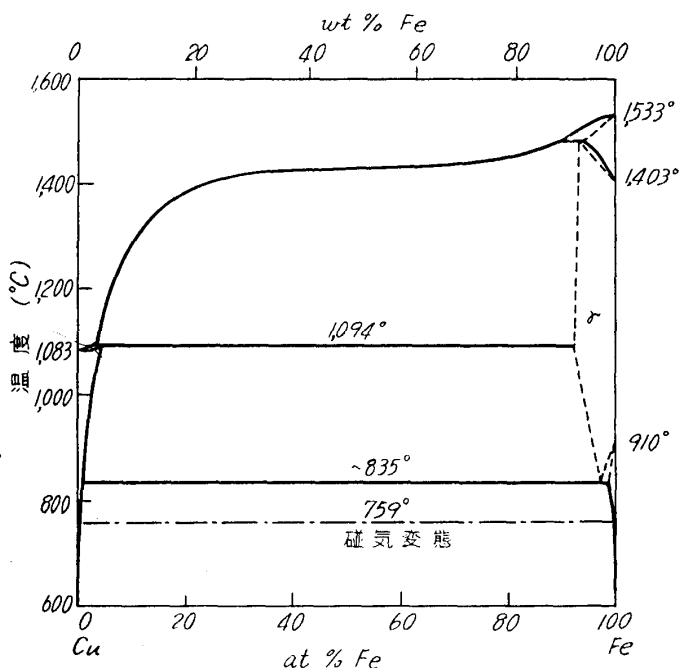
5) Koros, P. J. and J. Chipman: J. Metals, 8 (1956) 1102.

6) Kubaschewski, O. and J. A. Catteral: Thermodynamical data of alloys. (1956), 49.

7) Oelsen, W., E. Schürman and C. Florin: Arch. Eisenhüttenw. 32 (1961), 719.

2. 実験方法

ここで採用した方法の原理は A. Muan^{8),9),10)} らによつて Fe-Pd 系, Fe-Pt 系の活量測定



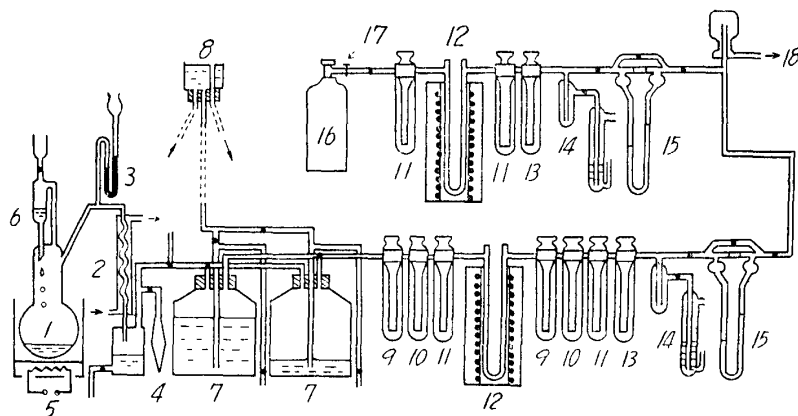
第1図 Cu-Fe 系状態図 (Hansen)

での均一融体範囲は狭いので最大鉄含有量は約 5.5 wt% とし約 0.5% 鉄間隔で同一組成の試料

に初めて用いられたもので、精度の良いスプリングバランスに合金試料を吊し、CO-CO₂ 混合ガス比を変えることによつて酸素分圧を徐々に大きくしてゆき、合金中の鉄が酸化されて重量増加の始まる最初の酸素分圧を求めて、Darken & Gurry¹¹⁾ によりウスタイト中での鉄の活量と p_{CO_2}/p_{CO} の関係がわかっているのので、求めた酸素分圧から銅中の鉄の活量を求める方法である。なお、この方法は鉄とこれより遙かに貴な金属との組合せの合金について成立するものである。

1) 試料の調整

実験には純度 99.9% の電解鉄粉、99.9% の電解銅粉を使用した。原料調整に際しては、1,100°, 1,200°C



第2図 CO-CO₂ ガス供給装置

- | | | | |
|-------------------------------------|-------------|------------|--------------------------|
| 1 H ₂ SO ₄ びん | 6 ギ酸 | 11 塩化カルシウム | 16 CO ₂ ガスボンベ |
| 2 水冷塔 | 7 CO ガスだめびん | 12 銅網炉 | 17 ニードル・バルブ |
| 3 水銀圧力計 | 8 水落差 | 13 五酸化燐 | 18 熱天秤部へ |
| 4 ゴム風船 | 9 シリカゲル | 14 流量調節管 | |
| 5 電熱器 | 10 ソーダライム | 15 流量計 | |

を15~20ヶできるだけ正確に総量約 3g になるように秤量し、黒鉛るつぼ中にて溶解し直径約

- 8) Aukrust, E. and A. Muan: Acta Metallurgica, 10 (1962), 555.
 9) Taylor, R. W. and A. Muan: Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs. 224 (1962), 500.
 10) Schmerdtfeger, K. and A. Muan: Acta Metallurgica, 12 (1964), 905.
 11) Darken, L. S. and R. W. Gurry: J. Am. Chem. Soc. 67 (1945), 1398.

0.8cm の合金ビードとする．これをエミリー紙でよく磨き附着した黒鉛を削り落しアルコール洗浄後重量増加測定試料とした．なお炭素の銅への溶解度は極微量なので，これを無視しうるものとした．

2) 実験装置

a) ガス供給部は，CO ガスについてはギ酸を熱分解させることによりこれを得，CO₂ ガスについては市販の液化炭酸ガスボンベを用いて第2図に示すような洗浄系列，毛細管式流量計を通して混合管へと導く．

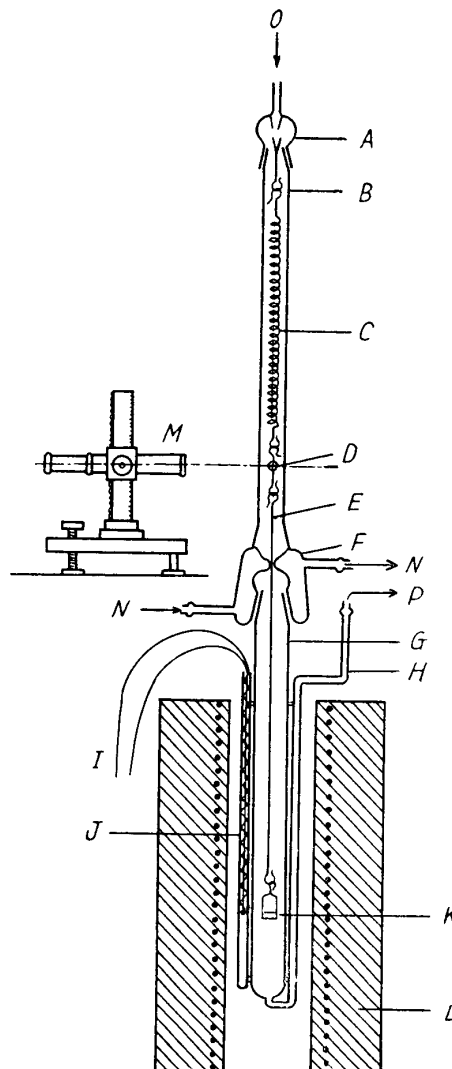
b) 熱天秤部は，大別して石英ガラススプリング，読み取り顕微鏡，反応管，堅型炉からなりそれらの装置を一括して第3図に示した．

重量変化測定に用いたスプリングは線の太さ約 0.35mmφ，内径 1.3cm，巻数 140 巻，最大荷重約 5 g，伸びは約 0.06mm/mg であり，読み取り顕微鏡は重量増加による伸びの変化を，0.01mm まで測定できるのでスプリングバランスの感度は約 0.15mg である．試料をいれるるつぼは内径約 10 mm，深さ約 6 mm の重量約 1.0 g の高純度焼結アルミナるつぼを用いた．温度の調節は発振式自動温度調節計を用いて ±2.5°C に保持できる．

なお，予備実験でガスを反応管の底部から流し，スプリングバランスガラスハウジングを通つて上方に流した場合に熱対流，熱振動その他によりスプリングの上下振動がより大きいので実験にあたってすべてガスは上方から下方に流すようにした．

3) 実験操作

試料をセットしたら，予想される平衡酸素分圧より十分に小さい組成の還元性 CO-CO₂ 混合ガス (CO₂/CO≒0.1~0.2) を流しながら目的温度まで上げ，ガス組成を変えて流量を毎分約 80cc 流して測定を開始する．熱対流によりスプリングの上下振動は避けられないが，かなり周期的に振動するのでその中心点を石英十字指標の十字線に合わせるようにして，時間に対してスケールの読みをプロットしながら同一組成のガスを約 1~1.5 hr 送り，重量増加がない時は CO₂ ガスの混合化を大きくし酸素分圧を大きくして，同じように測定する．このようにして合金試料中の鉄が酸化されて重量増加が起



第3図 熱天秤部装置

- | | |
|----------------|--------------------------------|
| A キャップ | J 熱電対保護管 |
| B ガス導入管 | K 石英バスケット |
| C 石英ガラススプリング | アルミナルツボ |
| D 石英十字指標 | Cu-Fe 合金試料 |
| E サスペンションワイヤー | L カンタル炉 |
| F 水冷管 | M 読取顕微鏡 |
| G 反応管 | N 冷却水 |
| H 排気管 | O CO-CO ₂ ガス(混合管より) |
| I Pt-Pt•Rh 熱電対 | P 排ガス |

り、重量変化測定曲線にクニックの現われる CO_2/CO 比がわかつたなら、さらに再び同一組成の試料を用意し、前に求めた重量変化のない CO_2/CO 比と重量変化のある CO_2/CO 比の中間のガス比を変化させ、重量増加のある CO_2/CO 比を求める。このような測定を同一組成試料に対してくり返して行ない、できるだけ狭い間隔の重量増加のない CO_2/CO 比と重量増加のある CO_2/CO 比を求め、その平均値をもつて重量変化のない最後の CO_2/CO 比、または重量増加のある最初の CO_2/CO 比とした。

4) 分 析

鉄については過マンガン酸カリ滴定法、銅については電解分析を行なった結果、同一組成の銅鉄合金は $\pm 0.1\text{wt}\%$ の範囲で一致していることがわかつた。

3. 実 験 結 果

1) ウスタイト中の a_{Fe} と CO_2/CO の関係

Darken and Gurry により $1,100^\circ$, $1,200^\circ\text{C}$ でのウスタイト中での a_{Fe} と CO_2/CO の関係は Gibbs-Duhem の積分から、すなわち

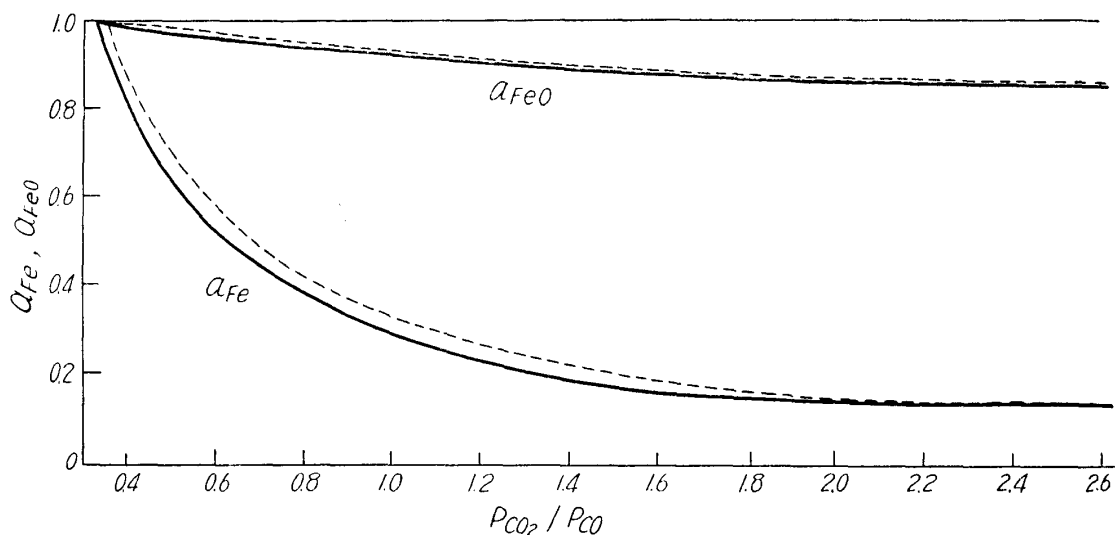
$$N_{\text{Fe}} d \log a_{\text{Fe}} + N_0 d \log a_0 = 0$$

a_0 は $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$ に比例することから

$$\log a_{\text{Fe}} = - \int \frac{N_0}{N_{\text{Fe}}} d \log \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}}$$

$$\log a_{\text{FeO}} = - \int \left(\frac{N_0}{N_{\text{Fe}}} - 1 \right) d \log \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}}$$

より求められ、その結果を図にプロットしたものが第4図である。ここで $\text{Fe}(r)$ とウスタイトが平衡している時を、 $a_{\text{Fe}} = 1$, $a_{\text{FeO}} = 1$ とする。



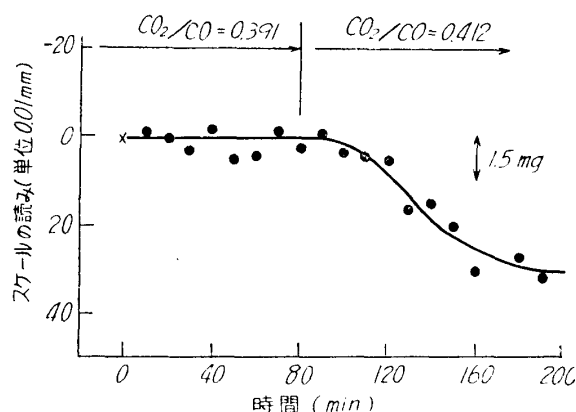
第4図 ウスタイト中での $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$ と a_{Fe} , a_{FeO} との関係
(Darken and Gurry による)

----- $1,100^\circ\text{C}$ ——— $1,200^\circ\text{C}$

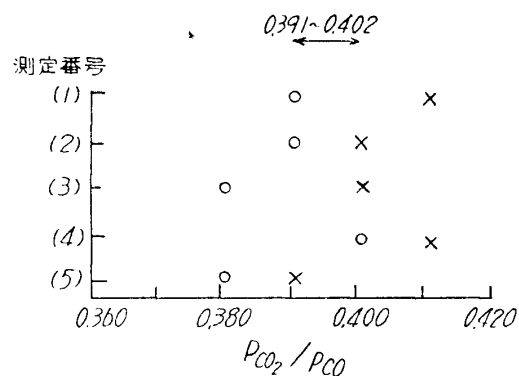
2) 測 定 結 果

重量変化測定の一例を第5図に示す。これは $1,200^\circ\text{C}$, $N_{\text{Fe}}=0.035$ (測定番号1) の場合で、 $\text{CO}_2/\text{CO}=0.391$ のガスを 1.5 hr 流しても重量変化がなく、 $\text{CO}_2/\text{CO}=0.412$ のガス比に変え

た時 20 ~ 30 min 程して重量増加が始まる. このような実験を第 6 図に示すように 5 回程度繰り返して重量増加の有無の境界の p_{CO_2}/p_{CO} 比を定める. 第 6 図よりこの場合は, 0.391~0.402 の間にあり, その平均値をとる. この値と Darken & Gurry の p_{CO_2}/p_{CO} 比とウスタイト中 a_{Fe} 値のデータ (第 4 図参照) から Cu-Fe 合金中の a_{Fe} が定められる. 測定結果を第 1 表に総括し, 第 7 図 (a), (b) には N_{Fe} と a_{Fe} , また N_{Fe} と活量係数 γ_{Fe} との関係をそれぞれ示した.



第 5 図 重量変化の一例
 $N_{Fe}=0.035$, 1,200°C, 測定番号 1



第 6 図 測定結果の一例
($N_{Fe}=0.035$, 1,200°C)
○ 重量増加なし, × 重量増加あり

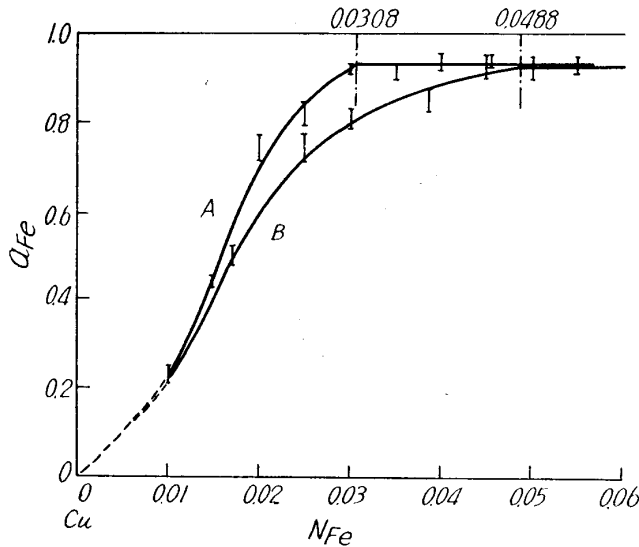
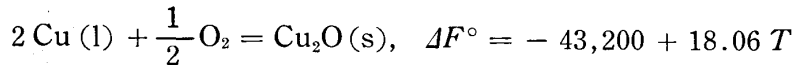
第 1 表 測定結果

温度(°C)	N_{Fe}	p_{CO_2}/p_{CO}	$p_{O_2} \times 10^{13}$	a_{Fe}
1,100	0.010	1.345 (± 0.040)	7.46	0.235 (± 0.010)
	0.015	0.771 (± 0.010)	2.45	0.440 (± 0.010)
	0.020	0.476 (± 0.015)	0.94	0.735 (± 0.025)
	0.025	0.446 (± 0.005)	0.82	0.785 (± 0.010)
	0.030	0.379 (± 0.010)	0.59	0.905 (± 0.010)
	0.035	0.385 (± 0.004)	0.61	0.910 (± 0.010)
	0.040	0.380 (± 0.009)	0.60	0.935 (± 0.015)
	0.0455	0.380 (± 0.009)	0.60	0.935 (± 0.015)
1,200	0.010	1.250 (± 0.050)	17.71	0.220 (± 0.010)
	0.017	0.625 (± 0.025)	4.44	0.500 (± 0.020)
	0.025	0.422 (± 0.010)	2.02	0.740 (± 0.035)
	0.030	0.401 (± 0.010)	1.83	0.805 (± 0.020)
	0.035	0.394 (± 0.015)	1.76	0.810 (± 0.025)
	0.0386	0.381 (± 0.009)	1.45	0.845 (± 0.020)
	0.045	0.350 (± 0.009)	1.39	0.925 (± 0.025)
	0.050	0.351 (± 0.009)	1.39	0.925 (± 0.025)
	0.055	0.347 (± 0.006)	1.37	0.935 (± 0.015)

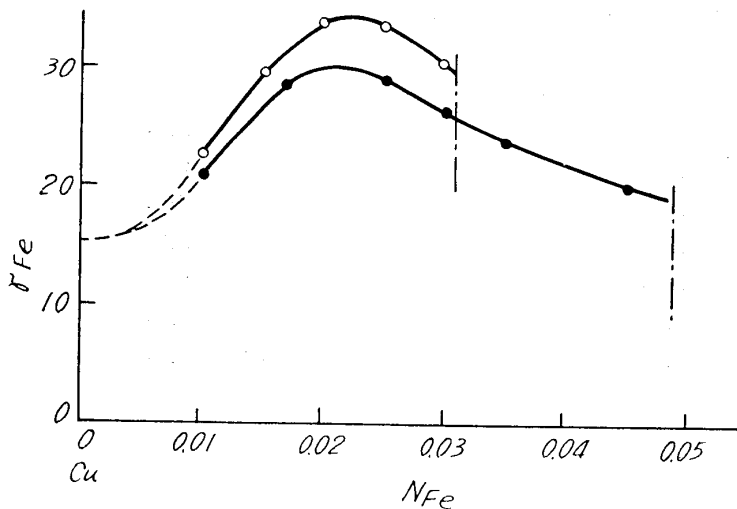
() 内は測定結果のバラツキを示す.

なお, 本実験で鉄のほかに銅が酸化されないかという点を熱力学的に検討すると, 本実験が行なわれた p_{O_2} は 1,100°C で $7.5 \times 10^{-13} \sim 6.0 \times 10^{-14}$ atm., 1,200°C で $1.8 \times 10^{-11} \sim 1.4 \times 10^{-12}$

atm であるから,



第7図 (a) N_{Fe} と a_{Fe} の関係
A 1,100°C B 1,200°C
I 実験のバラツキを示す



第7図 (b) N_{Fe} と r_{Fe} の関係
○ 1,100°C ● 1,200°C

から $a_{\text{Cu}}=1$ とおいて $a_{\text{Cu}_2\text{O}}$ は 1,100°C において 0.0005~0.0001, 1,200°C において 0.0009~0.0003 と求まる. この $a_{\text{Cu}_2\text{O}}$ の小さな値は Cu_2O は銅上に析出せず, また酸素の銅への溶解度も無視できることを示している.

また, 実験手法をかえて, CO_2/CO 比一定のもとで Cu-Fe 合金とウスタイト相とを平衡させる実験も行なつてみたが, 1,200°C, $\text{CO}_2/\text{CO}=0.370$, 15 hr の実験で $a_{\text{Fe}}=0.845$ に対して $N_{\text{Fe}}=0.036 \pm 0.005$ の結果が得られ, 第7図 (a) の 1,200°C 曲線にのることが認められた.

4. 結果の考察

1) 鉄飽和溶解度の決定

Cu-Fe 系状態図上で, 融体と $r\text{-Fe}$ とが平衡する組成範囲では活量は一定となる. 著者らの実験より得られた活量が一定となると思われる Fe% は, 第1図の Hansen の状態図の飽和溶解度の Fe% に較べかなり小さい値を示す. それゆえ 1,100°, 1,200°C での鉄飽和溶解度を測定してみた. 方法は純鉄るつぼ (品位99.9%, 内径 12 mm, 厚さ 1 mm, 深さ 7mm) に予想飽和量より低い鉄を含む銅約 2~3g を入れア

ルゴン雰囲気中で約 15~20 hr 溶解平衡させて急冷して, 鉄るつぼの部分完全に切り除き鉄の分析を行なつた. その結果は 1,100°C で 2.76 wt% ($N_{\text{Fe}}=0.0308$), 1,200°C で 4.32 wt% ($N_{\text{Fe}}=0.0488$) という値が得られ, これを第7図 (a) に記入したが, 活量測定の結果とよく一致することが認められた.

Hansen の状態図は J. L. Gregg and B. N. Daniloff¹²⁾ が各研究者の Fe-Cu 系状態図の研

12) Gregg, J. L. and B. N. Daniloff: The Alloy of Iron and Copper. (1934).

究を集録したものから推定したものであり、銅側の液相線を決定した実験からではない。W. Oelsen, E. Schürman and C. Florin⁷⁾によれば、やはり鉄るつぼを用いて銅側の溶解度を測定したところ、1,100°C で 2.80~2.85wt%, 1,200°C で 4.0~4.5wt% という結果を得ており、浜住、大平¹³⁾は銅側の液相線を熱分析法で決定し 1,100°C で約 2.75wt%, 1,200°C で 3.95wt% という値を報告しており著者らの結果とかなりよく一致している。このことから正しい液相線は Hansen の状態図より銅側にずれると考えられる。

また、鉄側のFe(*i*)の溶解度は、W. Oelsen⁷⁾らによつて、Fe-Cu 系の熱量測定から次式の如き銅モル%と温度の関係式が導き出された。

$$R \ln x_{\text{Cu}} = -\frac{13,720}{T} + 4.83 \quad (x_{\text{Cu}} \text{ は銅のモル}\%)$$

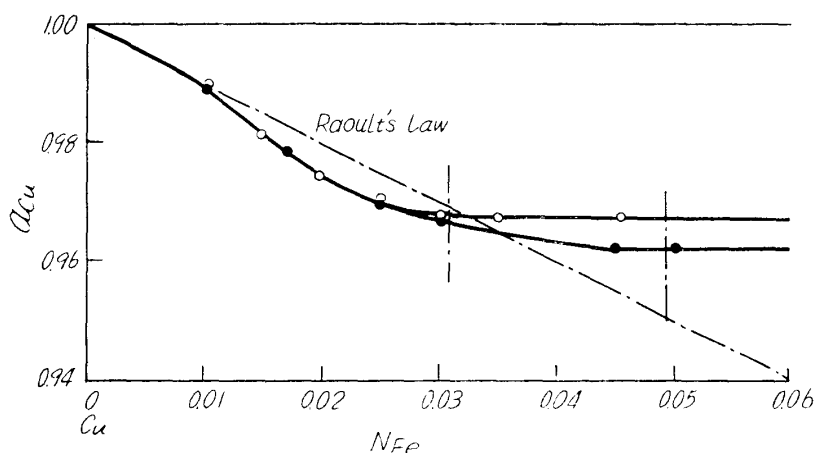
これより 1,100°C で $N_{\text{Cu}}=0.074$ (6.56wt%), 1,200°C で $N_{\text{Cu}}=0.105$ (8.49wt%) のところまで鉄および銅の活量は一定となる。

2) 銅の活量および熱力学的諸性質の計算

銅の活量 a_{Cu} は Gibbs-Duhem の積分より

$$\log a_{\text{Cu}} = - \int_{N_{\text{Cu}}=1}^{N_{\text{Cu}}=N_{\text{Cu}}} \frac{N_{\text{Fe}}}{N_{\text{Cu}}} d \log a_{\text{Fe}}$$

から求められる。なお、標準状態は液体純銅を $a_{\text{Cu}}=1$ とする。1,100°, 1,200°C での a_{Cu} を第8図に示す。



第8図 a_{Cu} の計算値
○ 1,100°C, ● 1,200°C

ここで a_{Cu} が最初わずかに Raoult の法則より負に偏倚するのはつぎの理由による。

今、Henry の法則が成り立つ稀薄溶液のところでは、 a_{Cu} は Raoult の法則に従う。さらに N_{Fe} が増すにつれ Gibbs-Duhem の積分から

$$N_{\text{Fe}} d \ln \gamma_{\text{Fe}} + N_{\text{Cu}} d \ln \gamma_{\text{Cu}} = 0$$

$$d \gamma_{\text{Cu}} / d N_{\text{Fe}} = - (N_{\text{Fe}} \gamma_{\text{Cu}} / N_{\text{Cu}} \gamma_{\text{Fe}}) d \gamma_{\text{Fe}} / d N_{\text{Fe}}$$

ここで $N_{\text{Fe}} \gamma_{\text{Cu}} / N_{\text{Cu}} \gamma_{\text{Fe}}$ は常に正の値であるので $d \gamma_{\text{Cu}} / d N_{\text{Fe}}$ と $d \gamma_{\text{Fe}} / d N_{\text{Fe}}$ とは反対符号を持つことになる。従つて N_{Fe} が増すとともに γ_{Fe} が大きくなれば、 γ_{Cu} は小さくなり、最初

13) 浜住松二郎, 大平五郎: 金属誌, 5 (1941), 245.

Raoult の法則が成りたつところでは $\gamma_{\text{Cu}} = 1$ であつたのがだんだん 1 より小さくなる. そして第 6 図 b の如く γ_{Fe} が極大となり今度は γ_{Fe} がだんだん小さくなれば, γ_{Cu} は増加し始め

1 より大きくなつて Raoult の法則より正に偏倚することになる.

第 9 図に過剰部分モル自由エネルギー $\Delta \bar{F}_{\text{Fe}}^{\text{ex}} = RT \ln \gamma_{\text{Fe}}$ を示す.

このように $\Delta \bar{F}_{\text{Fe}}^{\text{ex}}$ は極大値を持ち, 他に L. L. Seigle¹⁴⁾ による, Fe-Au 系の 800°~900°C の固溶体内での $\Delta \bar{F}_{\text{Fe}}^{\text{ex}}$ においても極大値を持ち a_{Au} は最初 Raoult の法則より負に偏倚する. このような性質は一般に融体範囲が狭く活量が急に变化する合金に見られる.

混合の過剰自由エネルギー

$$\Delta F^{\text{ex}} = RT (N_{\text{Fe}} \ln \gamma_{\text{Fe}} + N_{\text{Cu}} \ln \gamma_{\text{Cu}})$$

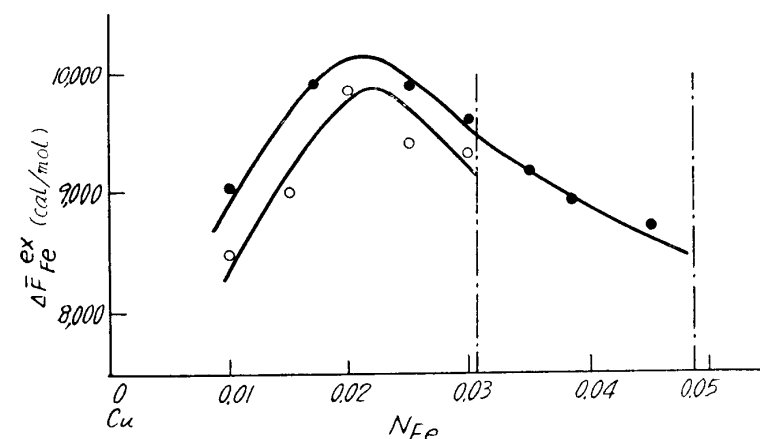
混合の自由エネルギー

$$\Delta F^{\text{M}} = RT (N_{\text{Fe}} \ln a_{\text{Fe}} + N_{\text{Cu}} \ln a_{\text{Cu}})$$

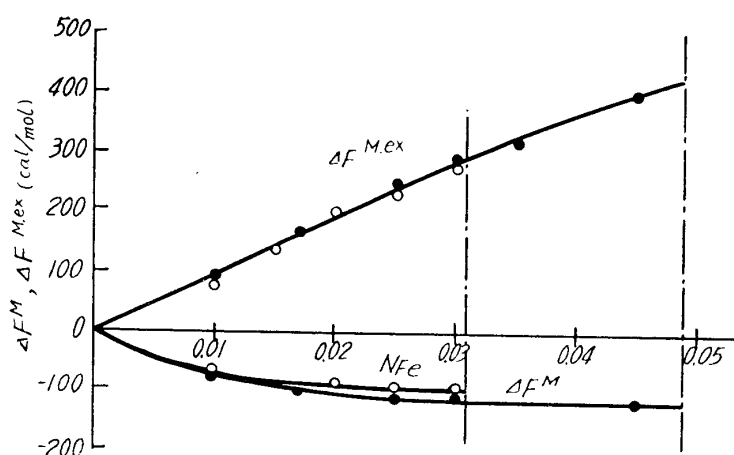
は第 10 図の如くなり, 図からわかるように温度変化による自由エネルギー変化が非常に小さいために, 混合のエントロピー, エンタルピーは計算できなかった.

4) 統計熱力学的考察

銅および鉄の原子半径はそれぞれ 1.244Å, 1.260Å とあまり違



第 9 図 過剰部分モル自由エネルギー
○ 1,100°C ● 1,200°C



第 10 図 混合の自由エネルギー
○ 1,100°C ● 1,200°C

わない. 従つて鉄は銅中に置換型に溶けるものと考えられる.

今置換型合金の簡単な統計理論^{15),16)}により A-B 系合金の A 原子同志, B 原子同志, A と B 原子間の相互作用エネルギーをそれぞれ χ_A , χ_B , χ_{AB} とすると, 混合のエネルギー ω_{AB} は

$$\omega_{AB} = 2\chi_{AB} - (\chi_A + \chi_B)$$

となり, A, B の化学ポテンシャルを μ_A , μ_B とすれば,

$$\mu_A - \chi_A = RT \ln a_A = N_B^2 \omega_{AB} + RT \ln N_A$$

$$\mu_B - \chi_B = RT \ln a_B = N_A^2 \omega_{AB} + RT \ln N_B$$

$$\therefore a_A = \exp \frac{\mu_A - \chi_A}{RT} = N_A \exp \frac{\omega_{AB} N_B^2}{RT} = N_A \gamma_A$$

14) Seigle, L. L.: J. Metals, 8 (1956), 91.

15) 日本金属学会: 新制金属講座, 鉄鋼製錬 (II) および冶金物理化学. (1957).

16) 日本金属学会: 統計熱力学とその金属学への応用. (1964).

$$a_B = \exp \frac{\mu_B - \chi_B}{RT} = N_B \exp \frac{\omega_{AB} N_A^2}{RT} = N_B \gamma_B$$

従つて
$$\gamma_B = \exp \frac{\omega_{AB}(1-x)^2}{RT} \quad (x=N_B \text{ とする})$$

$$\ln \gamma_B = \omega_{AB} (1-x)^2 / RT$$

A を銅原子, B を鉄原子とすれば

$$\ln \gamma_{Fe} = \omega_{Cu-Fe} N_{Cu}^2 / RT$$

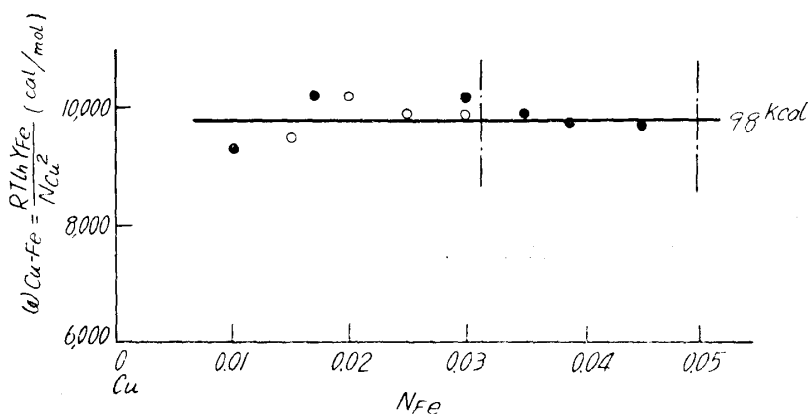
という関係が得られる。

また, Hildebrand¹⁷⁾ は正規溶液について若干の仮定をおいて統計熱力学的に次式を導き出した。

$$RT \ln \gamma_B = b N_A^2$$

ここで b は濃度に関係ない定数でありこの関係が全域にわたつて成立するものが正規溶液と呼ばれ, 有機溶液にはこれに近いものが相当あるといわれる。合金には完全な正規溶液はないが, おおよそあてはまる場合がかなりあり, ある組成範囲, とくに稀薄な金属溶液であてはまり, このような溶液を準正規溶液という。

今 $\omega_{Cu-Fe} = RT \ln \gamma_{Fe} / N_{Cu}^2$ と N_{Fe} の関係を 1,100°, 1,200°C についてそれぞれプロットした結果, 第11図に示すような, 混合エネルギー ω_{Cu-Fe} は温度に関係ない一定値 9.8kcal が得られ, これは Hildebrand の式の定数 b に相当し, Cu-Fe 合金融体は, 構成原子の分布が完全に無秩序な正規溶液, もしくは, 準正規溶液の性質を示すことがわかる。そして混合のエネルギー ω_{Cu-Fe} が 9.8 kcal という大きな値を示すことは, この溶液中では銅と鉄原子の相互作用エネルギーより銅原子間同志, 鉄原子間同志の結合エネルギーの方がはるかに強いことがわかる。



第11図 混合のエネルギー
○ 1,100°C ● 1,200°C

このことから混合熱 ΔH は

$$\begin{aligned} \Delta H &= N_A \Delta \bar{H}_A + N_B \Delta \bar{H}_B \\ &= N_A RT \ln \gamma_A + N_B RT \ln \gamma_B \quad \because \Delta \bar{S}_A = -R \ln N_A, \Delta \bar{S}_B = -R \ln N_B \\ &= N_B RT \ln \gamma_B / N_A \\ &= N_A N_B \omega_{AB} = x(1-x) \omega_{AB} \end{aligned}$$

17) Hildebrand, J. H.: J. Am. Chem. Soc. 51 (1929), 66.

稀薄溶液では $x \ll 1$ なので $\Delta H \approx x \omega_{AB}$ となり銅鉄合金の混合熱はだいたい N_{Fe} に比例すると思われる。

第2表 種々の原子間の ω_{AB}

A—B	ω_{AB} (kcal/mol)
Cu—Cu ₂ S	9.7
Cu—Cu ₂ O	12.9
Cu—Cu ₂ Se	8.6
Cu—Cu ₂ Te	8.6
Cu—Ni	0

門間, 須藤¹⁸⁾は表面張力の測定と状態図から計算により銅製錬に関係する種々の ω_{AB} の値を求めた。その値を第2表に示す。

一般に銅と鉄, 硫黄, 酸素, セレン, テルル, などの二元系状態図は銅製錬温度附近では融体範囲が狭く, 大部分が二相共存領域で占められる。このような系の活量は急激に変化し, 第2表からわかるように, 混合のエネルギー $\omega_{AB} \approx 8.5 \sim 13.0$ kcal という大きな値を示すことから, 銅製錬におけるこれらの諸元素はかなり除去しやすいものと推察される。

5) 精錬における鉄の除去限度

希薄溶液における γ_{Fe}^0 の値は実験的には正確に測定できなかったが, 第7図 (b) の推定値15を採用して, 精銅反射炉における脱鉄限度を計算してみる。脱鉄の基本反応として次式を考える。



$$K = \frac{a_{Cu}^2 \cdot a_{FeO}}{a_{Cu_2O} \cdot a_{Fe}}$$

$$K_{1,100^\circ C} = 7.61 \times 10^3, \quad K_{1,200^\circ C} = 4.62 \times 10^3$$

ここで精錬を少し簡易化して仮定をおく。まず粗銅を Cu-Fe 二元合金として酸素は γ_{Fe} に影響しないものとする。酸化期を考え粗銅は Cu₂O で飽和しているとして $a_{Cu_2O} = 1$, 精錬の末期には銅は100%に近いので $a_{Cu} \approx 1$, また上に浮ぶスラグは FeO(s) のみからなるとすれば $a_{FeO} = 1$ となる。従つて上式から

$$1,100^\circ C \text{ では } a_{Fe} = 1.31 \times 10^{-4}$$

$$1,200^\circ C \text{ では } a_{Fe} = 2.16 \times 10^{-4}$$

$$a_{Fe} = \gamma_{Fe}^0 \cdot N_{Fe}, \quad \gamma_{Fe}^0 = 15 \text{ から}$$

$$1,100^\circ C \quad N_{Fe} = 8.76 \times 10^{-6} \text{ モル} = 0.00077 \text{ wt}\%$$

$$1,200^\circ C \quad N_{Fe} = 1.44 \times 10^{-5} \text{ モル} = 0.0013 \text{ wt}\%$$

なおいまスラグを FeO(s) のみからなるとしたが, 他と溶け合えば $a_{FeO} < 1$, いま $a_{FeO} = 0.1$ 位になるとすれば Fe% は 0.00008~0.00013wt% 程度となる。総合して 0.00008~0.0013wt% まで鉄は除去できると推定される。なお, 日本の精銅反射炉型銅の Fe% をみると 0.0004~0.0014% の程度で, 上の推定値の範囲内にあることを示している。

5. 総 括

精度の良いスプリングバランスを用いて Cu-Fe 合金の重量増加のある最初の CO₂/CO 比を求め, Darken and Gurry のウスタイトに関するデータを利用して, この系の 1,100°, 1,200°C における a_{Fe} を求めた。さらに Gibbs-Duhem の積分から a_{Cu} を計算した。その結果 Cu-Fe 系は Raoult 則より著しく正に偏倚する活量曲線を描くことがわかった。

18) 門間改三, 須藤 一: 金属誌, 25 (1961), 143.

1,100°, 1,200°C における鉄の溶解度測定の結果と, 上記活量の変化から, 液相線は Hansen の状態図よりさらに純銅側に近よる.

置換型固溶体の簡単な統計理論を適用してみた結果, Cu-Fe 系は著者らの実験温度附近の狭い融体範囲のところでは正規溶液もしくは準正規溶液の性質を示し, 混合のエネルギー $\omega_{\text{Cu-Fe}} = 9.8 \text{ kcal/mol}$ と計算された.

また, 本研究から推定される $\gamma_{\text{Fe}}^0 = 15$ を用いて精銅時における脱鉄限度を算出した結果は実際の場合とよく一致することを認めた.

本研究に対し御助言を戴いた選鉱製錬研究所小野健二教授, 矢沢 彬教授, 工学部金属工学科江島辰彦助教授に謝意を表する. また実験に協力された広瀬充郎, 菅原幸生の諸氏に感謝する.